

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

03500.017977



JPW
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
: Examiner: Unassigned
MASAYA ASAO, ET AL.)
: Group Art Unit: 1745
Application No.: 10/809,483)
: Filed: March 26, 2004)
: For: ELECTRODE MATERIAL FOR)
LITHIUM SECONDARY)
BATTERY, ELECTRODE)
STRUCTURE COMPRISING)
THE ELECTRODE MATERIAL)
AND SECONDARY BATTERY)
COMPRISING THE ELECTRODE)
STRUCTURE : July 1, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

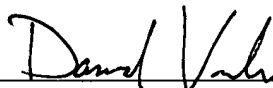
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a certified copy of the following foreign application:

Japan 2003-086628, filed March 26, 2003.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants

Damond E. Vadnais

Registration No. 52,310

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO

30 Rockefeller Plaza

New York, New York 10112-3800

Facsimile: (212) 218-2200

DEV/vc

DC_MAIN 169040v1

03500.017977
CF017977
Appln. No. 10/809,483 US
Filed: March 26, 2004 /as
Applicant: Masaya Asao, et al

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

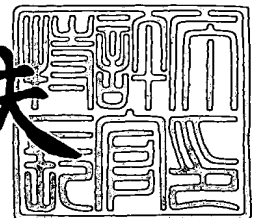
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 6 6 2 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 6 6 2 8]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 4 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 9 9 4 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 254013

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/00
H01M 10/00

【発明の名称】 リチウム二次電池用の電極材料、該電極材料を有する電
極構造体、該電極構造体を有する二次電池

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 浅尾 昌也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 川上 総一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 小倉 孝夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082337

【弁理士】

【氏名又は名称】 近島 一夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100083138

【弁理士】

【氏名又は名称】 相田 伸二

【選任した代理人】

【識別番号】 100089510

【弁理士】

【氏名又は名称】 田北 嵩晴

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033558

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103599

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用の電極材料、該電極材料を有する電極構造体、該電極構造体を有する二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンを主成分とする平均粒径が $0.02\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 以下の合金の粒子からなるリチウム二次電池用の電極材料であって、

前記合金の結晶子サイズが 2nm 以上 500nm 以下であり、かつシリコン相中に少なくともスズを含む金属間化合物が分散していることを特徴とするリチウム二次電池用の電極材料。

【請求項2】 前記スズを含む金属間化合物が、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、バナジウム、モリブデン、ニオブ、タンタル、ジルコニア、イットリウム、ランタン、セレン、マグネシウムの少なくとも1種類以上の元素を有することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用の電極材料。

【請求項3】 前記シリコンを主成分とする合金が、スズ、アルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛から選ばれる少なくとも1種類以上の金属単体を有することを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池用の電極材料。

【請求項4】 シリコンを主成分とする平均粒径が $0.02\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 以下の合金の粒子からなるリチウム二次電池用の電極材料であって、

前記合金の結晶子サイズが 2nm 以上 500nm 以下であり、シリコン相中に、少なくともアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛のいずれかを含む1種類以上の金属間化合物が分散していることを特徴とするリチウム二次電池用の電極材料。

【請求項5】 前記シリコンを主成分とする合金が、スズ、アルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛から選ばれる少なくとも1種類以上の金属単体を有することを特徴とする請求項4記載のリチウム二次電池用の電極材料。

【請求項6】 前記合金中のシリコンの含有量は $50\text{wt}\%$ 以上 $90\text{wt}\%$ 以下である、ことを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載のリチウム二

次電池用の電極材料。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の電極材料と、導電補助材、結着剤、集電体から構成されていることを特徴とする電極構造体。

【請求項 8】 前記導電補助材が炭素材料である、ことを特徴とする請求項 7 記載の電極構造体。

【請求項 9】 請求項 7 又は 8 記載の電極構造体を用いた負極、電解質及び正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンを主成分とする粒子の粉末からなるリチウム二次電池用の電極材料、該電極材料を有する電極構造体、該電極構造体を有する二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、大気中に含まれる CO_2 ガス量が増加しつつある為、温室効果により地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが、燃焼により CO_2 ガスを多量に排出するため新たな火力発電所は、建設することが難しくなっている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、余剰電力である夜間電力を一般家庭等に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、いわゆるロードレベリングが提案されている。

【0003】

また、 CO_x 、 NO_x 、炭化水素などを含む大気汚染にかかわる物質を排出しないという特徴を有する電気自動車用途では、高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピューター、ビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯電話、PDA (Personal Digital

Assistant) 等のポータブル機器の電源用途では、小型、軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

【0004】

このような小型、軽量で高性能な二次電池としては、充電時の反応で、リチウムイオンを層間からデインターカレートするリチウムインターカレーション化合物を正極物質に、リチウムイオンを炭素原子で形成される六員環網状平面の層間にインターカレートできる黒鉛に代表されるカーボン材料を負極物質に用いた、ロッキングチェア型のいわゆる“リチウムイオン電池”の開発が進み、実用化されて一般的に使用されている。

【0005】

しかし、この“リチウムイオン電池”では、カーボン材料で構成される負極は理論的には炭素原子当たり最大 $1/6$ のリチウム原子しかインターカレートできないため、金属リチウムを負極物質に使用したときのリチウム一次電池に匹敵する高エネルギー密度の二次電池は実現できない。

【0006】

もし、充電時に“リチウムイオン電池”のカーボンからなる負極に理論量以上のリチウム量をインターカレートしようとした場合あるいは高電流密度の条件で充電した場合には、カーボン負極表面にリチウム金属がデンドライト（樹枝）状に成長し、最終的に充放電サイクルの繰り返して負極と正極間の内部短絡に至る可能性があり、黒鉛負極の理論容量を越える“リチウムイオン電池”では十分なサイクル寿命が得られていない。

【0007】

一方、金属リチウムを負極に用いる高容量のリチウム二次電池が高エネルギー密度を示す二次電池として注目されているが、実用化に至っていない。

【0008】

その理由は、充放電のサイクル寿命が極めて短いためである。充放電のサイクル寿命が極めて短い主原因としては、金属リチウムが電解液中の水分などの不純物や有機溶媒と反応して絶縁膜が形成されたり、金属リチウム箔表面が平坦でなく電界が集中する箇所があり、これが原因で充放電の繰り返しによってリチウム

金属がデンドライト状に成長し、負極と正極間の内部短絡を引き起こし寿命に至ることにあると、考えられている。

【0009】

上述の金属リチウム負極を用いた二次電池の問題点である、金属リチウムと電解液中の水分や有機溶媒との反応進行を抑えるために、負極にリチウムとアルミニウムなどからなるリチウム合金を用いる方法が提案されている。

【0010】

しかしながら、この場合、リチウム合金が硬いためにスパイラル状に巻くことができないのでスパイラル円筒形電池の作製ができないこと、サイクル寿命が十分に延びないこと、金属リチウムを負極に用いた電池に匹敵するエネルギー密度は十分に得られないこと、などの理由から広範囲な実用化には至っていないのが現状である。

【0011】

ところで、以上のような問題を解決するため、従来、シリコンやスズ元素からなるリチウム二次電池用負極を用いた二次電池として、米国特許4051340、米国特許5795679、米国特許6432585、特開平11-283627号公報、特開平2000-311681号公報、特WO00/17949が提案されている。

【0012】

ここで、米国特許4051340では、リチウムと合金化しない金属材料の集電体上にシリコンやスズのリチウムと合金化する金属と、ニッケルや銅のリチウムと合金化しない金属から形成された電極層を形成した負極を用いたリチウム二次電池を提案している。

【0013】

また、米国特許5795679ではニッケルや銅等の元素と、スズ等の元素との合金粉末から形成された負極を用いたリチウム二次電池を、米国特許6432585では電極材料層が平均粒径0.5～60 μ mのシリコンやスズから成る粒子を35重量%以上含有し、空隙率が0.10～0.86で、密度が1.00～6.56 g/cm³の負極を用いたリチウム二次電池を提案している。

【0014】

また、特開平11-283627号公報では非晶質相を有するシリコンやスズを有した負極を用いたリチウム二次電池を、特開平2000-311681号公報では非化学量論組成の非晶質スズ-遷移金属合金粒子からなる負極を用いたリチウム二次電池を、特WO00/17949では非化学量論組成の非晶質シリコン-遷移金属合金粒子からなる負極を用いたリチウム二次電池を提案している。

【0015】

しかし、上記の各提案によるリチウム二次電池では、1回目のリチウム挿入に伴う電気量に対するリチウム放出に伴う電気量の効率が黒鉛負極と同等の性能までは得られておらず、効率のさらなる向上が期待されていた。また、上記提案のリチウム二次電池の電極は黒鉛電極より抵抗が高いことから、抵抗の低減が望まれていた。

【0016】

また、特開2000-215887号公報では、ベンゼン等の熱分解の化学蒸着処理法により、リチウム合金を形成可能な金属または半金属、特にシリコン粒子表面に炭素層を形成して導電性を向上させることで、リチウムとの合金化時の体積膨張を抑制して電極の破壊を防ぎ、高容量で充放電効率の高いリチウム二次電池が提案されている。

【0017】

しかし、このリチウム二次電池においては、シリコンとリチウムの化合物としての Li_4Si から計算される理論的蓄電容量が 4200mAh/g であるのに対し、 1000mAh/g を超える電気量のリチウム挿入脱離を可能とする電極性能には至っておらず、高容量で、かつ長寿命の負極の開発が望まれている。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、上記事情を考慮してなされたものであり、充電・放電を繰り返すことによる容量低下が少なく、かつ充放電サイクル寿命が向上したリチウム二次電池用の電極材料、該電極材料を有する電極構造体、該電極構造体を有する二次電池を提供することを目的とするものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明は、シリコンを主成分とする平均粒径が $0.02\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 以下の合金の粒子からなるリチウム二次電池用の電極材料であって、前記合金の結晶子サイズが 2nm 以上 500nm 以下であり、かつシリコン相中に少なくともスズを含む金属間化合物が分散していることを特徴とするものである（第一発明）。

【0020】

また本発明は、シリコンを主成分とする平均粒径が $0.02\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 以下の合金の粒子からなるリチウム二次電池用の電極材料であって、前記合金の結晶子サイズが 2nm 以上 500nm 以下であり、シリコン相中に、少なくともアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛のいずれかを含む1種類以上の金属間化合物が分散していることを特徴とするものである（第二発明）。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。

【0022】

本発明者らは、これまでにシリコンにスズや銅を添加して、シリコン元素を50重量%以上含有する合金化した粒子の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2.5\mu\text{m}$ 以下である微粉末を用いることで、高容量なリチウム二次電池を作製できることを見出してきた。

【0023】

そして今回、結晶子サイズが 2nm 以上 500nm 以下であるシリコン相中にスズを含む金属間化合物、或いはアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛のいずれかを含む1種類以上の金属間化合物が分散していることを特徴とする電極材料において、さらに充電／放電を繰り返すことによる容量低下が少なく、充放電サイクル寿命を向上できることを見出し本発明に至った。

【0024】

図1は、本発明に係る電極構造体を構成する電極材料の粒子の模式断面図であ

り、同図において、103は本発明に係るシリコンを主成分とする電極材料（活物質）の粒子である。ここで、この電極材料粒子103の平均粒径は $0.02\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 以下であり、またこの電極材料粒子103は、シリコン相106と、スズ、或いはアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛から選ばれる元素を含む金属間化合物107から構成されている。

【0025】

つまり、本発明の電極材料103は、結晶子サイズが 2nm 以上 500nm 以下であるシリコン相106中に、スズを含む金属間化合物107、或いはアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛から選ばれる元素を含む金属間化合物107が分散していることを特徴とするものである。ここで、金属間化合物107にはスズ、或いはアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛から選ばれる元素が金属単体で存在していても構わない。

【0026】

なお、本明細書における“シリコン相106中に金属間化合物107が分散している”状態とは、粉末粒子がシリコン相106と金属間化合物107の相に分離した偏析の状態で形成されているのではなく、粉末粒子の主成分がシリコンからなっており、その中に金属間化合物107が混在している状態であることを意味している。また、このような状態は、透過電子顕微鏡や制限視野電子線回折で観察することができる。

【0027】

ここで、スズと金属間化合物を形成する元素としては、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、バナジウム、モリブデン、ニオブ、タンタル、ジルコニア、イットリウム、ランタン、セレン、マグネシウムが好ましく、中でも銅が好ましい。そして、これらは、スズと $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 、 $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ 、 Cu_5Sn_4 、 Cu_5Sn 、 Cu_3Sn 、 Ni_3Sn_4 、 Ni_3Sn_2 、 Ni_3Sn 、 Co_3Sn_2 、 CoSn_2 、 CoSn 、 Fe_1Sn_2 、 Fe_5Sn_3 、 Fe_3Sn_2 、 FeSn_2 、 FeSn 、 Mn_3Sn 、 Mn_2Sn 、 MnSn_2 、 Sn_3V_2 、 SnV_3 、 Mo_3Sn 、 Mo_2Sn_3 、 MoSn_2 、 NbSn_2 、 Nb_6Sn_5 、 Nb_3Sn 、 SnTa_3 、 Sn_3Ta_2 、 SnZr_4 、 Sn_2Zr 、 Sn_3Z

r_5 、 Sn_2Y 、 Sn_3Y 、 Sn_3Y_5 、 Sn_4Y_5 、 $\text{Sn}_{10}\text{Y}_{11}$ 、 LaSn 、 LaSn_3 、 La_2Sn_3 、 La_3Sn 、 La_3Sn_5 、 La_5Sn_3 、 La_5Sn_4 、 $\text{La}_{11}\text{Sn}_{10}$ 、 Ce_3Sn 、 Ce_5Sn_3 、 Ce_5Sn_4 、 $\text{Ce}_{11}\text{Sn}_{10}$ 、 Ce_3Sn_5 、 Ce_3Sn_7 、 Ce_2Sn_5 、 CeSn_3 、 Mg_2Sn などの金属間化合物を形成する。

【0028】

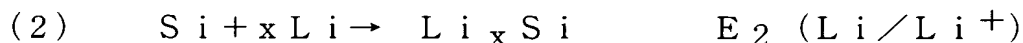
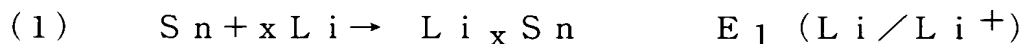
ところで、シリコンを電極材料に用いた場合、充電／放電に伴うシリコンへのリチウムの挿入／脱離反応時の体積変化が大きいために、シリコンの結晶構造が崩壊して粒子が微粉化して充放電できなくなる。

【0029】

そこで本発明者らは、これまでに非晶質化したシリコン、或いはシリコン合金の微粉末を用いることによってサイクル寿命を向上させることを見出してきたが、今回は、更にシリコン相中にスズを含む金属間化合物、或いはアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛から選ばれる元素を含む金属間化合物を分散させることでシリコン相中に均一にリチウムを挿入させることができ、サイクル寿命を向上できることを見出した。

【0030】

このことの一例としてスズの場合について述べると、スズに対する電気化学的なりチウムの酸化／還元反応(1)の電位 $E_1(\text{Li}/\text{Li}^+)$ は、シリコンに対する酸化／還元反応(2)の電位 $E_2(\text{Li}/\text{Li}^+)$ よりも貴である。



$$E_1(\text{Li}/\text{Li}^+) > E_2(\text{Li}/\text{Li}^+)$$

【0031】

ここで、充電に伴うリチウムの挿入反応は貴側の電位から起こるために、リチウムの挿入は、先ずスズで起こって、その後にシリコンで起こると考えられる。従って、シリコン相中に均一にスズを分散させることで、シリコン相中へのリチウムの挿入反応も均一に起こり、さらに均一にシリコン相中にリチウムを取り込むことによってシリコンの結晶構造の崩壊が抑制できる、と考えられる。

【0032】

ところで、シリコンとスズの合金粉末を作製する手段として、混合熔融した上でアトマイズ処理により合金化する方法、いわゆるガスアトマイズ法、あるいは水アトマイズ法を用いる方法が工業的に簡便である。しかし、シリコンの融点が1412℃であるのに対し、スズの融点は231.9℃と融点の差が大きいためシリコン相とスズ相が分離した偏析の状態で形成され易くなる。

【0033】

これを抑制する手段として、第一発明に示すように、スズを含む金属間化合物を用いることが有効である。

【0034】

具体的には、合金を作製する際に、スズとともに、スズと金属間化合物を形成する、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、バナジウム、モリブデン、ニオブ、タンタル、ジルコニア、イットリウム、ランタン、セレン、マグネシウムの少なくとも1種類以上の元素を添加する方法が有効である。

【0035】

ここで、これらの金属間化合物の融点はスズの融点よりも高いために、シリコンとの融点差を小さくすることができ、シリコン相とスズ合金相を均一に分散できる。なお、金属間化合物を形成することにより、リチウムを取り込んだ時のスズの体積変化を抑制する効果も期待できる。

【0036】

また、アルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛の元素も電気化学的にLiを挿入／脱離することができ、スズと同様にLiの酸化／還元反応の電位はシリコンよりも貴である。さらに、これらの融点は、アルミニウム(660℃)、亜鉛(419.5℃)、インジウム(156.4℃)、アンチモン(630.5℃)、ビスマス(271℃)、鉛(327.4℃)とシリコンに比べて低い。そこで、第二発明に示すように、これらの元素いずれかを含む金属間化合物を形成することによって、シリコンとの融点差を小さくして均一に分散することが出来る。

【0037】

なお、これらの金属間化合物としては、 AlCu 、 AlCu_2 、 AlCu_3 、 Al_2Cu 、 Al_2Cu_3 、 Al_2Cu_7 、 Al_3Cu_7 、 Al_4Cu_5 、 CuZn 、 CuZn_3 、 CuZn_4 、 Cu_5Zn_8 、 Cu_2In 、 Cu_4In 、 Cu_7In_3 、 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 、 Cu_2Sb 、 Cu_3Sb 、 Cu_4Sb 、 Cu_5Sb 、 $\text{Cu}_{10}\text{Sb}_3$ 、 BiNi 、 Bi_3Ni 、 Bi_3Pb_7 、 Pb_3Zr_5 、などが挙げられる。

【0038】

また、合金中のシリコンの含有率は、リチウム二次電池の負極材料として高蓄電量の性能を発揮するためには、50wt%以上であることが好ましい。さらに、本発明のシリコン合金の一次粒子の平均粒径は、リチウム二次電池の負極材料として、電気化学的にリチウムの挿入脱離反応が均一に速やかに起こるように、 $0.02 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の範囲にあるのが好ましく、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲にあるのがより好ましい。なお、本明細書において“平均粒径”とは、平均一次粒子径（凝集していない状態の平均粒径）を意味する。

【0039】

ここで、上記平均粒子径が細かすぎると取り扱いが容易でなくなるし、電極を形成した場合の粒子間の接触面積が増え、接触抵抗が増大するが、上記のような平均粒径の一次粒子の場合、一次粒子を集合させて粒子を大きくすることは取り扱いを容易にし、抵抗の低減につながる。

【0040】

また、長サイクル寿命の電池を得るためには、粉碎した微粉末の結晶構造は非晶質相を含有することが好ましい。さらに、本発明のリチウム二次電池の負極材料の製造方法にて作製した負極材料の微粉末が非晶質相を含有することで、リチウムとの合金化時に体積膨張が低減できる。

【0041】

また、非晶質相の割合が多くなると、結晶質であったシャープなX線回折チャートのピークはピークの半価幅が広がり、よりブロードとなる。なお、 2θ に対する回折強度のX線回折チャートの主ピークの半価幅が、 0.1° 以上であることが好ましく、 0.2° 以上であることがより好ましい。

【0042】

本発明にて調製された負極材料粉末（シリコンを主成分とする粒子の粉末）の結晶子、特に電極構造体に対して充放電を行なう以前（未使用の状態）での結晶子サイズは2 nm以上500 nm以下であることが好ましく、2 nm以上50 nm以下の範囲に制御することがより好ましく、2 nm以上30 nm以下の範囲に制御することがより好ましい。このように微細な結晶粒のものをを用いることによって、充放電時の電気化学反応をより円滑にすることができ、充電容量を向上できる。また、充放電時のリチウムの出入りによって生じる歪みを小さく抑えて、サイクル寿命を伸ばすことが可能になる。

【0043】

なお、本発明において、粒子の結晶子サイズとは、線源にCuK α を用いたX線回折曲線のピークの半値幅と回折角から次のScherrerの式を用いて決定したものである。

【0044】

$$L_c = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{Scherrerの式})$$

L_c : 結晶子の大きさ

λ : X線ビームの波長

β : ピークの半値幅 (ラジアン)

θ : 回折線のブラッグ角

【0045】

一方、本発明の電極材料を作製する手段として、

(A) シリコン、スズ或いはアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛、遷移金属などを混合熔融した上でアトマイズ処理により合金化する方法（ガスアトマイズ法、あるいは、水アトマイズ法など）、

(B) シリコン、スズ或いはアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛、遷移金属などを混合熔融して作製したシリコン合金のインゴットを粉砕する方法、

(C) シリコン粉末、スズ或いはアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛の粉末、遷移金属粉末などを不活性ガス下で粉砕混合しながら合

金化する方法（メカニカルアロイング法）、

（D）揮発性の塩化物、(或いは他のハロゲン化物) や酸化物などを用いてプラズマ、電子ビーム、レーザー、あるいは誘導加熱により気相から生成する方法、などが挙げられる。

【0046】

また、これらの合金粉末を機械的に粉砕することにより、更にシリコン相中に均一にスズを含む金属間化合物、或いはアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛のいずれかを含む少なくとも1種類以上の金属間化合物を分散させることが可能になる。

【0047】

ここで、機械式粉砕装置としては、遊星ミル、振動ボールミル、コニカルミル、チューブミル等のボールミルや、アトライタ型、サンドグラインダ型、アニラミル型、タワーミル型等のメディアミルを用いることができる。上記粉砕メディアとしてのボールの材質は、ジルコニア、ステンレススチール、スチールを用いるのが好ましい。

【0048】

なお、粉砕は、湿式、乾式どちらで行っても良い。湿式粉砕では、溶媒中で粉砕するか、ある量の溶媒を添加して粉砕するが、このような湿式粉砕の場合の溶媒には水、あるいはアルコール、ヘキサン等の有機溶剤を使用できる。アルコールの具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコールなどが挙げられる。

【0049】

図2は、本発明の電極構造体の概略断面構造を示したものである。図2の（a）において、102は電極構造体であり、この電極構造体102は、電極材料層101と集電体100とからなり、この電極材料層101は、図2の（b）に示すようにシリコンを主成分とする粒子（活物質）103と、導電補助材104及び結着剤105からなる。なお、図2においては、集電体100上の片面にのみに電極材料層101が設けられているが、電池の形態によっては、集電体100

の両面に電極材料層が形成されていてもよい。

【0050】

ここで、上記導電補助材 104 の含有量は、5 重量%以上 40 重量%以下が好ましく、10 重量%以上 30 重量%以下がより好ましい。上記結着剤 105 の含有量は、2 重量%以上 20 重量%以下が好ましく、5 重量%以上 15 重量%以下がより好ましい。上記電極材料層 101 に含まれるシリコンを主成分とする粒子（粉末）103 の含有量は、40 重量%～93 重量%の範囲が好ましい。

【0051】

また、導電補助材 104 としては、アセチレンブラックやケッチェンブラックなどの非晶質炭素や黒鉛構造炭素などの炭素材、ニッケル、銅、銀、チタン、白金、アルミニウム、コバルト、鉄、クロムなどを用いることができるが、特に黒鉛が好ましい。上記導電補助材の形状として好ましくは、球状、フレーク状、フィラメント状、繊維状、スパイク状、針状などから選択される形状を採用することができる。さらに、異なる二種類以上の形状の粉末を採用することにより、電極材料層形成時のパッキング密度を上げて電極構造体 102 のインピーダンスを低減することができる。

【0052】

結着剤 105 の材料としては、ポリビニルアルコール、水溶性エチレンービニルアルコールコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロースなどの水溶性ポリマー、ポリフッ化ビリニデン、フッ化ビリニデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、スチレンーブタジエンラバーが挙げられる。

【0053】

また、集電体 100 は、充電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給する、あるいは放電時に発生する電流を集電する役目を担うものであることから、特に電極構造体 102 を二次電池の負極に適用する場合、集電体 100 を形成する材料としては、電気伝導度が高く、且つ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレススチール、チタン、白金

から選択される一種類以上の金属材料から成るものが挙げられる。より好ましい材料としては安価で電気抵抗の低い銅が用いられる。

【0054】

また、集電体100の形状としては、板状であるが、この“板状”とは、厚みについては実用の範囲上で特定されず、厚み約100 μ m程度もしくはそれ以下のいわゆる“箔”といわれる形態をも包含する。また、板状であって、例えばメッシュ状、スポンジ状、繊維状をなす部材、パンチングメタル、エキスパンドメタル等を採用することもできる。

【0055】

次に、電極構造体102の作製手順について説明する。

【0056】

まず、本発明のシリコン合金の粉末に、導電補助材粉末、結着剤105を混合し、適宜結着剤105の溶媒を添加して混練してペーストを調製する。次いで、集電体100に調製したペーストを塗工し、乾燥して電極材料層101を形成した後、プレス処理を施し、電極材料層101の厚みと密度を調整して電極構造体102を形成する。

【0057】

なお、上記の塗布方法としては、例えばコーター塗布方法、スクリーン印刷法が適用できる。また、溶剤を添加することなく上記主材と導電補助材104と結着剤105を、あるいは結着剤105を混合せずに上記負極材料と導電補助材104のみを、集電体上に加圧成形して、電極材料層101を形成することも可能である。

【0058】

ここで、電極材料層101の密度は、電極材料層101の密度が大き過ぎるとリチウムの挿入時の膨張が大きくなり、集電体100からのはがれが発生することになり、電極材料層101の密度が小さすぎると、電極の抵抗が大きくなるため充放電効率の低下、電池の放電時の電圧降下が大きくなる。このことから、本発明の電極材料層101の密度は、0.8～2.0 g/cm³の範囲であることが好ましく、0.9～1.5 g/cm³の範囲であることがより好ましい。

【0059】

なお、上記導電補助材104や結着剤105を使用せず、本発明のシリコン合金粒子のみで形成する電極構造体102は、スパッタリング、電子ビーム蒸着、クラスターイオンビーム蒸着等の方法にて、集電体100に直接電極材料層101を形成することによって作製可能である。

【0060】

ただし、電極材料層101の厚みを厚くすると集電体100との界面ではがれが生じやすくなるので、厚い電極構造体102を形成するには向いていない。なお、上記界面ではがれ防止のためには、集電体100にナノメートルオーダーの金属層もしくは酸化物層あるいは窒化物層を設けて集電体100に凹凸を形成し、界面の密着性を向上させることが好ましい。より具体的な酸化物層あるいは窒化物層としては、シリコンあるいは金属の酸化物層あるいは窒化物層を用いるのが好ましい。

【0061】

ところで、本発明に係る二次電池は、上述した特徴を有する電極構造体を用いた負極、電解質及び正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用したものである。

【0062】

図3は、このような本発明のリチウム二次電池の基本構成を示した図であり、同図において、201は本発明の電極構造体を使用した負極、202はイオン伝導体、203は正極、204は負極端子、205は正極端子、206は電槽（ハウジング）である。

【0063】

ここで、上記二次電池は、イオン伝導体202を負極201と正極203とではさんで積層して電極群を形成し、十分に露点が管理された乾燥空気あるいは乾燥不活性ガス雰囲気下で、この電極群を電槽に挿入した後、各電極201、203と各電極端子204、205とを接続し、電槽を密閉することによって組み立てられる。

【0064】

なお、イオン伝導体 202 として微孔性のプラスチックフィルムに電解液を保持させたものを使用する場合には、負極 201 と正極 203 の間に短絡防止のセパレータとして微孔性プラスチックフィルムをはさんで電極群を形成した後、電槽に挿入し、各電極 201, 203 と各電極端子 204, 205 とを接続し、電槽を密閉する前に電解液を注入して電池を組み立てる。

【0065】

本発明の電極材からなる電極構造体を負極に用いるリチウム二次電池は、前記負極の有益な効果で、高い充放電効率と容量及びエネルギー密度を有することになる。

【0066】

ここで、前述した本発明の電極構造体を負極に用いたリチウム二次電池の対極となる正極 202 は、少なくともリチウムイオン源であり、リチウムイオンのホスト材となる正極材料から成り、好ましくはリチウムイオンのホスト材となる正極材料から形成された層と集電体から成る。さらに該正極材料から形成された層は、リチウムイオンのホスト材となる正極材料と結着剤、場合によってはこれらに導電補助材を加えた材料から成るのが好ましい。

【0067】

本発明のリチウム二次電池に用いるリチウムイオン源でありホスト材となる正極材料としては、リチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属窒化物、リチウム-遷移金属リン酸化物がより好ましい。上記、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、遷移金属リン酸化合物の遷移金属元素としては、例えば、d 殻あるいは f 殻を有する金属元素であり、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, Au が用いられ、特に Co, Ni, Mn, Fe, Cr, Ti が好適に用いられる。

【0068】

なお、上記正極活物質の形状が粉末である場合には、結着剤を用いるか、焼結あるいは蒸着させて正極活物質層を集電体上に形成して正極を作製する。また、

上記正極活物質粉の導電性が低い場合には、前記電極構造体の活物質層の形成と同様に、導電補助材を混合することが適宜必要になる。上記導電補助材並びに結着剤としては、前述した本発明の電極構造体 102 に用いるものが同様に使用できる。

【0069】

ここで、上記正極に用いる集電体材料としては、電気伝導度が高く、且つ、電池反応に不活性な材質であるアルミニウム、チタン、ニッケル、白金が好ましく、具体的には、ニッケル、ステンレス、チタン、アルミニウムが好ましく、中でもアルミニウムが安価で電気伝導性が高いのでより好ましい。また、集電体の形状としては、板状であるが、この“板状”とは、厚みについては実用の範囲上で特定されず、厚み約 $100\ \mu\text{m}$ 程度もしくはそれ以下のいわゆる“箔”といわれる形態をも包含する。また、板状であって、例えばメッシュ状、スポンジ状、繊維状をなす部材、パンチングメタル、エキスパンドメタル等を採用することもできる。

【0070】

また、本発明のリチウム二次電池のイオン伝導体 202 には、電解液（電解質を溶媒に溶解させて調製した電解質溶液）を保持させたセパレータ、固体電解質、電解液を高分子ゲルなどでゲル化した固形化電解質、高分子ゲルと固体電解質の複合体、などのリチウムイオンの伝導体が使用できる。ここで、このイオン伝導体 202 の導電率は、 25°C における値として、 $1 \times 10^{-3}\ \text{S}/\text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-3}\ \text{S}/\text{cm}$ 以上であることがより好ましい。

【0071】

なお、電解質としては、例えば、リチウムイオン (Li^{+}) とルイス酸イオン (BF_4^{-} , PF_6^{-} , AsF_6^{-} , ClO_4^{-} , $\text{CF}_3\text{SO}_3^{-}$, BPh_4^{-} (Ph : フェニル基)) からなる塩、及びこれらの混合塩、が挙げられる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行なっておくことが望ましい。

【0072】

さらに電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ブ

ロピレンカーボネイト、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフル、又は、これらの混合液が使用できる。

【0073】

なお、上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中のアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行なうのがよい。

【0074】

また電解液の漏洩を防止するために、固体電解質もしくは固形化電解質を使用するのが好ましい。固体電解質としては、リチウム元素とケイ素元素と酸素元素とリン元素もしくはイオウ元素から成る酸化物などのガラス、エーテル構造を有する有機高分子の高分子錯体、などが挙げられる。固形化電解質としては、前記電解液をゲル化剤でゲル化して固形化したものが好ましい。

【0075】

なお、ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマー、シリカゲルなどの吸液量の多い多孔質材料を用いるのが望ましい。また、上記ポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマーなどが用いられる。さらに、上記ポリマーは架橋構造のものがより好ましい。

【0076】

なお、二次電池内で負極201と正極202の短絡を防ぐ役割を果たすセパレータを構成するイオン伝導体202は、電解液を保持する役割を有する場合もあるため、リチウムイオンが移動できる細孔を多数有し、かつ、電解液に不溶で安

定である必要がある。

【0077】

したがって、イオン伝導体202（セパレータ）としては、例えばガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂、などのマイクロポア構造あるいは不織布の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。

【0078】

次に、二次電池の形状と構造について説明する。

【0079】

本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体形やシート形の電池は、複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0080】

次に、図4、図5を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行なう。図4は単層式扁平形（コイン形）電池の断面図であり、図5はスパイラル式円筒型電池の断面図を表している。なお、これらの形状のリチウム二次電池は、基本的には図3と同様な構成で、負極、正極、イオン伝導体、電池ハウジング、出力端子を有している。

【0081】

図4、図5において、301と403は負極、303と406は正極、304と408は負極端子としての負極キャップまたは負極缶、305と409は正極端子としての正極缶または正極キャップ、302と407はイオン伝導体、306と410はガスケット、401は負極集電体、404は正極集電体、411は絶縁板、412は負極リード、413は正極リード、414は安全弁である。

【0082】

ここで、図4に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層を含む正極303と負極材料層を備えた負極301が、例えば少なくとも電解液を保持したセパレータで形成されたイオン伝導体302を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶305内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ304により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット306が配置されている。

【0083】

また図5に示すスパイラル式円筒型の二次電池では、正極集電体404上に形成された正極（材料）層405を有する正極406と、負極集電体401上に形成された負極（材料）層402を有した負極403が、例えば少なくとも電解液を保持したセパレータで形成されたイオン伝導体407を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。

【0084】

当該円筒状構造の積層体が、負極端子としての負極缶408内に収容されている。また、当該負極缶408の開口部側には正極端子としての正極キャップ409が設けられており、負極缶内の他の部分においてガスケット410が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板411を介して正極キャップ側と隔てられている。

【0085】

正極406については正極リード413を介して正極キャップ409に接続されている。また負極403については負極リード412を介して負極缶408と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁414が設けられている。前述したように負極401の活物質層、負極403の活物質層402に、前述した本発明の負極材料微粉末からなる層を用いる。

【0086】

次に、図4、図5に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

(1) 負極301、403と、成形した正極303、406の間に、セパレータとしてのイオン伝導体302、407を挟んで、正極缶305または負極缶408に組み込む。

(2) 電解液を注入した後、負極キャップ304または正極キャップ409とガスケット306, 410を組み立てる。

(3) 上記(2)を、かしめる。

【0087】

これにより、電池は完成する。なお、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立ては、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行なうのが望ましい。

【0088】

次に、このような二次電池を構成する部材について説明する。

【0089】

ガスケット306, 410の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。なお、電池の封口方法としては、図4及び図5のようにガスケットを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図4の絶縁板411の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0090】

電池の外缶として、電池の正極缶または負極缶305, 408、及び負極キャップまたは正極キャップ304, 409から構成される。外缶の材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。外缶の他の材料としては、アルミニウム合金、チタンクラッドステンレス材、銅クラッドステンレス材、ニッケルメッキ鋼板なども多用される。

【0091】

図4の正極缶305及び図5の負極缶408は、電池ハウジング（ケース）と端子を兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶305または負極缶408が電池ハウジングと端子を兼用しない場合には、ステンレススチール以外にも亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、または、金属もしくはガラス繊維とプラスチックの複合材を用いることができる。

【0092】

電池の内圧が高まった時の安全対策としてリチウム二次電池に備えられる安全弁414としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

【0093】

【実施例】

以下、実施例に沿って本発明を更に詳細に説明する。

【0094】

〔電極材料の調製〕

まず、負極材料を調製する実施例について説明する。

【0095】

(実施例1)

Si65重量%、Sn30重量%、Cu5重量%を溶融、混合して合金を作製し、水アトマイズ法にて平均粒径が $10\mu\text{m}$ のSi-Sn-Cu合金粉末を調製した。次に、調製した合金粉末をビーズミル（つまり、粉碎メディアに比較的小径のビーズを用いたボールミル）にて粉碎し、Si-Sn-Cu合金の微粉末を得た。なお、この粉碎は、イソプロピルアルコール中でジルコニアビーズを用いて行った。

【0096】

次いで、高エネルギー遊星ボールミルにてアルゴンガス雰囲気中で窒化珪素製ボールを使用し2時間処理を行なったSi-Sn-Cu合金微粉末の電極材料を得た。

【0097】

(実施例2)

前記実施例1において、Si70重量%、Zn25重量%、Cu5重量%の組成の合金を窒素ガスによるガスアトマイズ法で調製した以外は、実施例1と同様の操作にて、Si-Zn-Cu合金微粉末の電極材料を得た。

【0098】

(実施例3)

前記実施例 1 において、Si 50 重量%、Sn 40 重量%、Co 10 重量%の組成の合金を水アトマイズ法で調製した以外は、実施例 1 と同様の操作にて、Si-Sn-Co 合金微粉末の電極材料を得た。

【0099】

(実施例 4)

前記実施例 1 において、Si 85 重量%、Sn 10 重量%、Ni 5 重量%の組成の合金を水アトマイズ法で調製した以外は、実施例 1 と同様の操作にて、Si-Sn-Ni 合金微粉末の電極材料を得た。

【0100】

(参考例 1)

実施例 1 において高エネルギー遊星ボールミル処理を行わなかった、Si-Sn-Cu 合金微粉末の電極材料を得た。

【0101】

(参考例 2)

実施例 2 において高エネルギー遊星ボールミル処理を行わなかった、Si-Zn-Cu 合金微粉末の電極材料を得た。

【0102】

(参考例 3)

実施例 3 において高エネルギー遊星ボールミル処理を行わなかった、Si-Sn-Co 合金微粉末の電極材料を得た。

【0103】

(参考例 4)

実施例 4 において高エネルギー遊星ボールミル処理を行わなかった、Si-Sn-Ni 合金微粉末の電極材料を得た。

【0104】

次に、実施例 1～実施例 4 及び参考例 1～参考例 4 で得られた電極材料を分析した結果について説明する。

【0105】

上記 Si 合金の電極材料の分析は、リチウム二次電池の負極の性能を左右する

と考えられる平均粒子径、結晶子サイズ、SnやZnの金属間化合物、合金内の元素分布の観点から分析した。

【0106】

ここで、平均粒子径はレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で求め、更に走査型電子顕微鏡（SEM）観察で確認した。また、結晶子サイズは、X線回折ピークの半価幅を用いたScherrerの式から算出し、SnやZnの金属間化合物の検出はTEMでの制限視野電子線回折によって調べた。

【0107】

また、合金内の元素の分布は、TEM観察で合金粒子内の濃淡の偏在によって調べた。なお、合金内の元素の偏在が少なく均一に分散している場合には、合金粒子内の濃淡が少ない像として観察され、TEMと組み合わせたEDXS分析による元素マッピングでは粒子内の元素分布の偏りが少なく観察される。

【0108】

実施例1で作製した電極材料を用いて、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所株式会社製LA-920）で粒度分布を測定した結果、メジアン径は $0.28\mu\text{m}$ であることが分かった。なお、図6はSEM観察より得られた電極材料の写真であり、同図より、電極材料（負極材料）は $0.5\mu\text{m}$ 以下の均一な粒子であることが分かった。

【0109】

更に、X線回折測定を行って、図7のプロファイルを得た。シリコンの主ピークである $28^\circ \pm 1$ のピークの半価幅を用いてScherrerの式から算出した結晶子サイズは、 11.1nm であった。

【0110】

更にTEM観察での直径 150nm の制限視野領域において電子線回折を行なった。図8は、この結果をまとめたものである。なお、この図8のリングの回折パターンについて、 d 値を算出した結果を表1にまとめた。

【0111】

【表 1】

実施例 1 で作製した材料の電子線回折結果から算出した d 値	Si の d 値 (JCPDS カードナンバー: 27-1202)	Cu ₆ Sn ₅ の d 値 (JCPDS カードナンバー: 02-0713)
3.13	3.14	
2.93		2.96
2.55		2.55
2.09		2.09
		2.08
1.90	1.92	
		1.71
1.63		1.62

【0112】

そして、この表 1 より、実施例 1 で作製した材料の電子線回折結果から算出した d 値と Cu₆Sn₅ の JCPDS カードナンバーの d 値が良く近似していることより、Cu₆Sn₅ が存在することが分かった。

【0113】

また、同様にして実施例 2～4 についても調べて、実施例 1～4 で作製した電極材料の平均粒子径、結晶子サイズ、及び観察された金属間化合物を表 2 にまとめた。

【0114】

【表 2】

		平均粒子 径 (μ m)	結晶子 サイズ (n m)	金属間化合物
実施例 1	Si / Sn / Cu = 65 / 30 / 5 (重量比)	0.28	11.1	Cu ₆ Sn ₅
実施例 2	Si / Zn / Cu = 85 / 10 / 5 (重量比)	0.24	11.3	Cu ₅ Zn ₈
実施例 3	Si / Sn / Co = 50 / 40 / 10 (重量比)	0.49	11.7	CoSn、 Co ₃ Sn ₂ 、 Co ₃ Sn
実施例 4	Si / Sn / Ni = 85 / 10 / 5 (重量比)	0.25	10.5	Ni ₃ Sn ₂

【0115】

そして、この表 2 より、実施例 1～4 で作製した Si 合金の平均粒子径は 0.25～0.49 μ m であり、結晶子サイズは 10.5～11.7 nm であることが分かった。また、Sn 金属間化合物、或いは Zn 金属間化合物が存在していることも分かった。

【0116】

次に、実施例 1 と参考例 1 で作製した電極材料を用いて合金内の元素分布を調べた。図 9 と図 10 に実施例 1 と参考例 1 で作製した電極材料の TEM 観察より得られた写真を示す。また、図 11 と図 12 に EDX 分析による元素マッピングも結果を示す。

【0117】

これらの結果より色の薄い部分が Si 相であり、濃い部分が Sn 相と Sn₆Cu₅ 相であることが分かった。図 9 より、実施例 1 で作製した電極材料は濃淡差が少なく、Si 相中に均一に Sn 相と Sn₆Cu₅ 相が分散していることが分か

った。一方、図10より、参考例1で作製した電極材料は合金粒子内で濃淡の偏在の大きい、粒子内にはSi相とSnやSn₆Cu₅相が偏在していることが確認できた。

【0118】

また、実施例2と参考例2、実施例3と参考例3、及び実施例4と参考例4においても同様の観察結果が得られた。

【0119】

次に、以下のように前述の手順で得られた各種シリコン合金の微粉末を用いて電極構造体を作製し、この電極構造体のリチウム挿入脱離の性能を評価した。

【0120】

まず、前述の手順で得られた各種シリコン合金の微粉末66.5重量%と、導電補助材として、扁平な黒鉛粉末（具体的には、直径が約5 μ mで厚みが約5 μ mの略円板状の黒鉛粉末）10.0重量%と、黒鉛粉末（略球形であってその平均粒径は0.5~1.0 μ m）6.0重量%と、アセチレンブラック（略球形であって、その平均粒径は4 \times 10⁻² μ m）4.0重量%と、結着剤（バインダー）としてのポリビニルアルコール10.5重量%及びカルボキシメチルセルロースナトリウム3.0重量%とを混合し、水を添加して混練し、ペーストを調製した。

【0121】

次に、そのように調製したペーストを、15 μ m厚の電界銅箔（電気化学的に製造された銅箔）の上にコーターで塗布し、乾燥させ、ロールプレスにて厚みを調製し、厚み25 μ mの活物質層の電極構造体を作製した。

【0122】

そして、その電極構造体を2.5cm \times 2.5cmのサイズに切り出し、銅タブを溶接してシリコン電極とした。

【0123】

〔リチウム挿入脱離量の評価手順〕

次に、厚み100 μ mのリチウム金属箔を銅箔に圧着することにより、リチウム電極を作製した。次に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを3

: 7 の体積比で混合して得た有機溶媒に LiPF_6 の塩を 1 M (モル/リットル) 溶解させて、電解液を調製した。

【0124】

そして、この電解液を $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚の多孔質ポリエチレンフィルムにしみ込ませ、該フィルム的一方の面には上述したシリコン電極を配置し、他方の面には上述したリチウム電極を配置して、これらの電極でポリエチレンフィルムを挟み込むようにした。次に、平坦性を出すために両側からガラス板で挟み込み、さらにアルミラミネートフィルムにて被覆して評価用セルを作製した。

【0125】

なお、このアルミラミネートフィルムは、最も外側の層がナイロンフィルムで、真ん中の層が $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔で、内側の層がポリエチレンフィルムである、3層構成のフィルムを使用した。なお、各電極の引き出し端子部分はラミネートせず融着して密封した。

【0126】

そして、上記電極構造体の負極としての機能を評価するために、リチウムの挿入脱離サイクル試験 (充放電サイクル試験) を行った。

【0127】

即ち、リチウム電極はアノードにし、シリコン電極はカソードにして、上述の評価用セルを充放電装置に接続し、先ずは、電流密度 0.112 mA/cm^2 (シリコン電極の活物質層 1 g 当たり 70 mA 、つまり、 70 mA /電極層重量 g) で評価用セルを放電させてリチウムをシリコン電極層に挿入し、ついで、電流密度 0.32 mA/cm^2 (200 mA /電極層重量 g) で評価用セルを充電しリチウムをシリコン層から脱離して、シリコン電極層重量あるいはシリコン粉末もしくはシリコン合金粉末当たりのリチウムの挿入脱離に伴う電気量を電圧範囲 $0\sim 1.2\text{ V}$ の範囲で評価した。

【0128】

図 13 は、実施例 1～4、及び参考例 1～4 の電極構造体のリチウムの挿入脱離サイクル試験の結果を示した図である。なお、同図において、横軸はサイクル数、縦軸は Li の脱離量を示している。

【0129】

図13に示すようにSi相中にSnやZnの金属間化合物が均一に分散していない参考例1～4の電極ではサイクルを繰り返すとLiの脱離量は低下する。しかし、本発明のSi相中にSnやZnの金属間化合物が均一に分散している電極（実施例1～4）では低下しない。以上より、本実施例にて作製したシリコン合金電極は、サイクル寿命が長くなることが分かった。

【0130】

次に、本発明の実施例5として二次電池を作製した。

【0131】

（実施例5）

本実施例では、本発明の負極材料を用いて集電体の両面に電極層を設けた電極構造体を作製し、作製した電極構造体を負極として使用して、図5に示した断面構造の18650サイズ（直径18mmφ×高さ65mm）のリチウム二次電池を作製した。

【0132】

（1）負極403の作製

実施例1～4の電極材料を用いて作製された先の手順で集電体の両面に電極層を設けた電極構造体を所定の大きさに切断し、ニッケルリボンのリードをスポット溶接で上記電極に接続し、負極403を得た。

【0133】

（2）正極406の作製

① クエン酸リチウムと硝酸コバルトを1：3のモル比で混合し、クエン酸を添加してイオン交換水に溶解した水溶液を、200℃空気気流中に噴霧して、微粉末のリチウム－コバルト酸化物の前駆体を調製した。

② 上記①で得られたリチウム－コバルト酸化物の前駆体を、更に、酸素気流中において850℃で熱処理した。

③ 上記②において調製したリチウム－コバルト酸化物に、黒鉛粉3重量%とポリフッ化ビリニデン粉5重量%を混合した後、N－メチル－2－ピロリドンを添加してペーストを作製した。

④ 上記③で得られたペーストを、厚み20ミクロンのアルミニウム箔の集電体204の両面に塗布乾燥した後、ロールプレス機で片側の正極活物質層の厚みを90ミクロンに調整した。さらに、アルミニウムのリードを超音波溶接機で接続し、150℃で減圧乾燥して正極206を作製した。

【0134】

(3) 電解液の作製手順

- ① 十分に水分を除去したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを、体積比3:7で混合した溶媒を調製した。
- ② 上記①で得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩 (LiBF_4) を1M (モル/リットル) 溶解したものを電解液として用いた。

【0135】

(4) セパレータ407

厚み25ミクロンのポリエチレンの微孔性フィルムをセパレータとして用いた。

【0136】

(5) 電池の組み立て

組み立ては、露点-50℃以下の水分を管理した乾燥雰囲気下で全て行なった。

【0137】

負極203と正極206の間にセパレータ407を挟み、セパレータ/正極/セパレータ/負極/セパレータの構成になるようにうず巻き状に巻いて、ステンレススチール材の負極缶408に挿入した。

【0138】

次いで、負極リード412を負極缶408の底部にスポット溶接で接続した。負極缶の上部にネッキング装置でくびれを形成し、ポリプロピレン製のガスケット410付の正極キャップ409に正極リード413をスポット溶接機で溶接した。

【0139】

- ③ 次に、電解液を注入した後、正極キャップをかぶせ、かしめ機で正極キャッ

プと負極缶をかしめて密閉し電池を作製した。

【0140】

尚、この電池は負極の容量を正極に比べて大きくした正極容量規制の電池とした。

【0141】

(6) 評価

それぞれの電池について、充放電を行ない、放電容量を計測した。

【0142】

その結果、実施例 1～実施例 4 までの電極材料から形成した電極構造体を負極に用いたリチウム二次電池の放電容量はいずれも 2800 mAh を越えるものであった。

【0143】

【発明の効果】

以上説明したように本発明のように、シリコンを主成分とする平均粒径が 0.02 μm ～5 μm 以下の合金の結晶子サイズが 2 nm 以上 500 nm 以下であり、かつシリコン相中に少なくともスズを含む金属間化合物、或は少なくともアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛のいずれかを含む 1 種類以上の金属間化合物が分散している電極材料により電極構造体を構成し、この電極構造体を負極に用いてリチウム二次電池を構成することによって、充電・放電を繰り返すことによる容量低下が少なく、かつ充放電サイクル寿命が向上した高容量の二次電池を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る電極構造体を構成する電極材料の粒子の模式断面図。

【図 2】

本発明に係るリチウム二次電池の負極材料から成る電極構造体の一実施態様の断面を模式的に示す概念図。

【図 3】

本発明の二次電池（リチウム二次電池）の一実施態様の断面を模式的に示す概

念図。

【図 4】

単層式扁平形（コイン形）電池の断面図。

【図 5】

スパイラル式円筒型電池の断面図。

【図 6】

本発明の実施例 1 で作製した電極材料の走査型電子顕微鏡で観察した写真。

【図 7】

本発明の実施例 1 で作製した電極材料の X 線回折プロファイルを示す図。

【図 8】

本発明の実施例 1 で作製した電極材料の制限視野電子回折像を示す図。

【図 9】

本発明の実施例 1 で作製した電極材料の透過電子顕微鏡で観察した像を示す図

。

【図 10】

本発明の参考例 1 で作製した電極材料の透過電子顕微鏡で観察した像を示す図

。

【図 11】

本発明の実施例 1 で作製した電極材料の E D X S 分析による元素マッピングの結果を示す図。

【図 12】

本発明の参考例 1 で作製した電極材料の E D X S 分析による元素マッピングの結果を示す図。

【図 13】

本発明の実施例 1 ～ 4 及び参考例 1 ～ 4 で作製した電極のリチウム脱離と挿入脱離サイクル試験結果を示す図。

【符号の説明】

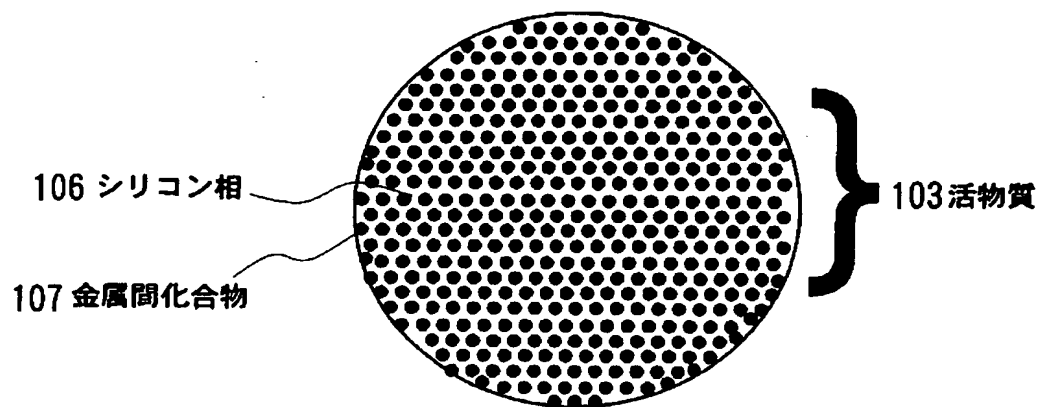
101 電極材料層

102 電極構造体

1 0 3	負極材料微粉末
1 0 4	導電補助剤
1 0 5	結着剤
1 0 6	シリコン相
1 0 7	金属間化合物
2 0 1、1 0 1、2 0 3	負極
2 0 2、1 0 3、2 0 6	正極
2 0 3、1 0 2、4 0 7	イオン伝導体
2 0 4	負極端子
2 0 5	正極端子
2 0 6	電槽（電池ハウジング）
1 0 4	負極キャップ
1 0 5	正極缶
2 0 1	負極集電体
2 0 2	負極活物質層
2 0 4	正極集電体
2 0 5	正極活物質層
4 0 8	負極缶（負極端子）
4 1 1	絶縁板
4 1 2	負極リード

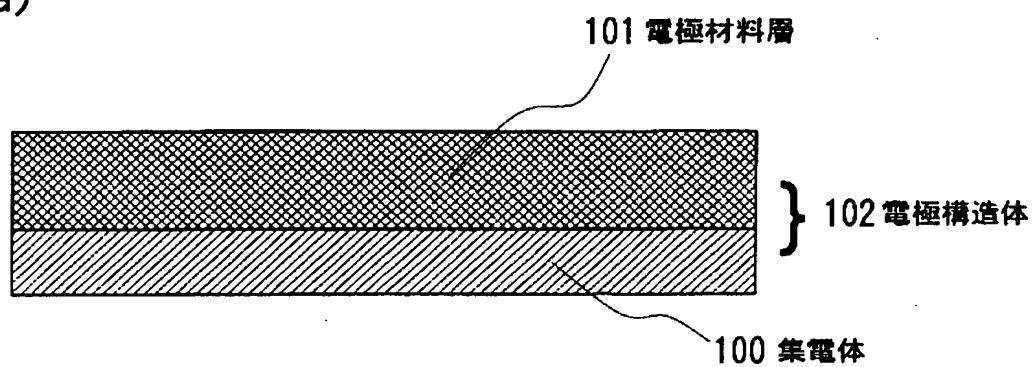
【書類名】 図面

【図 1】

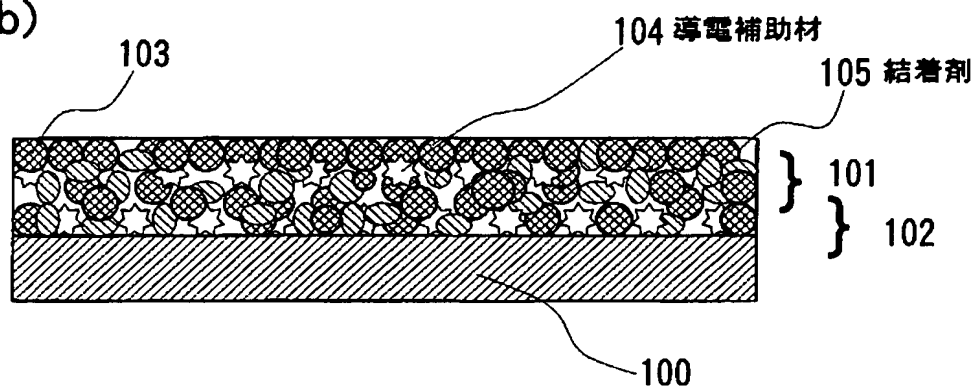


【図 2】

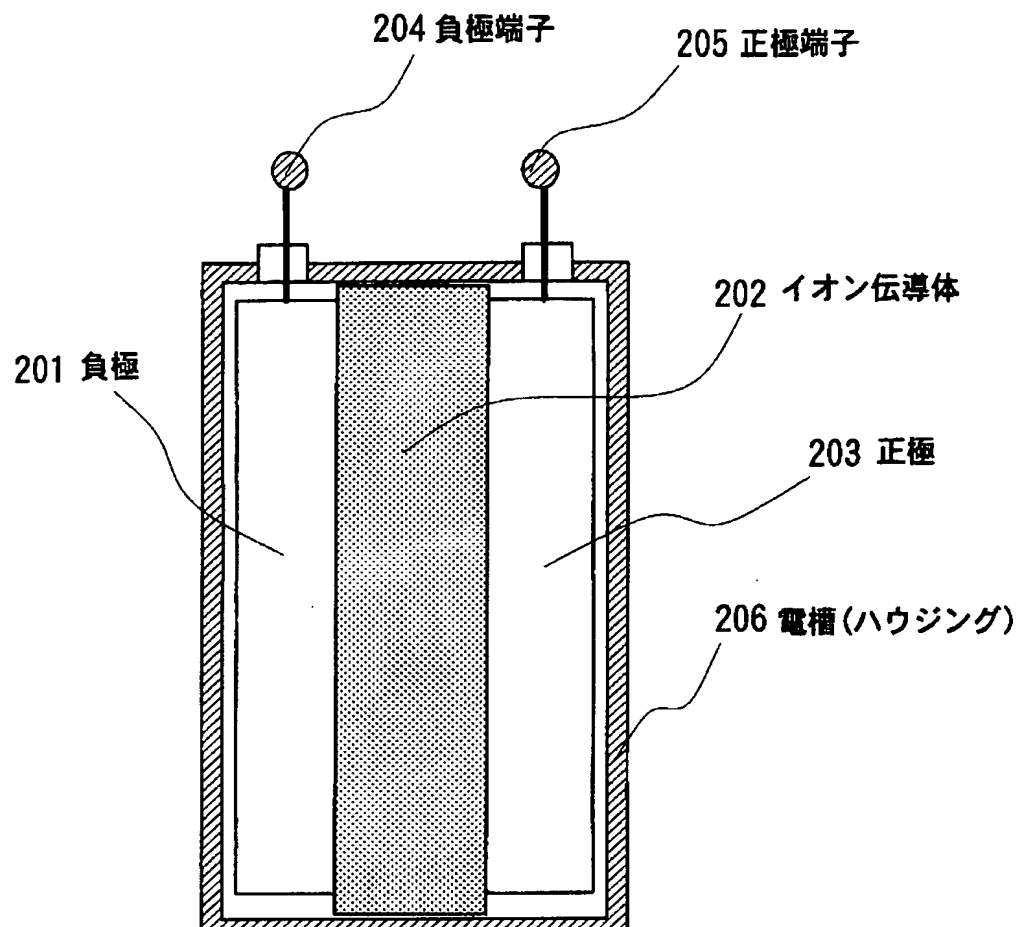
(a)



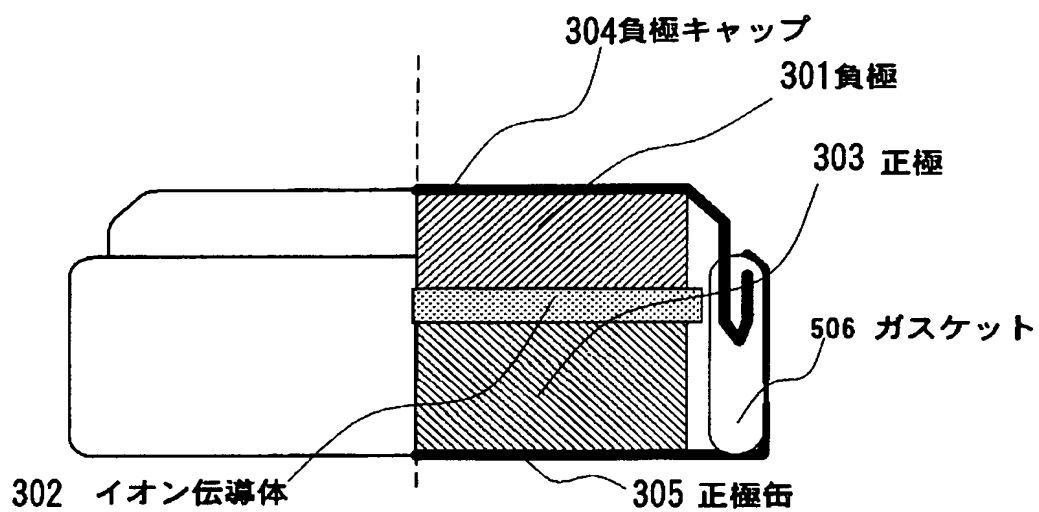
(b)



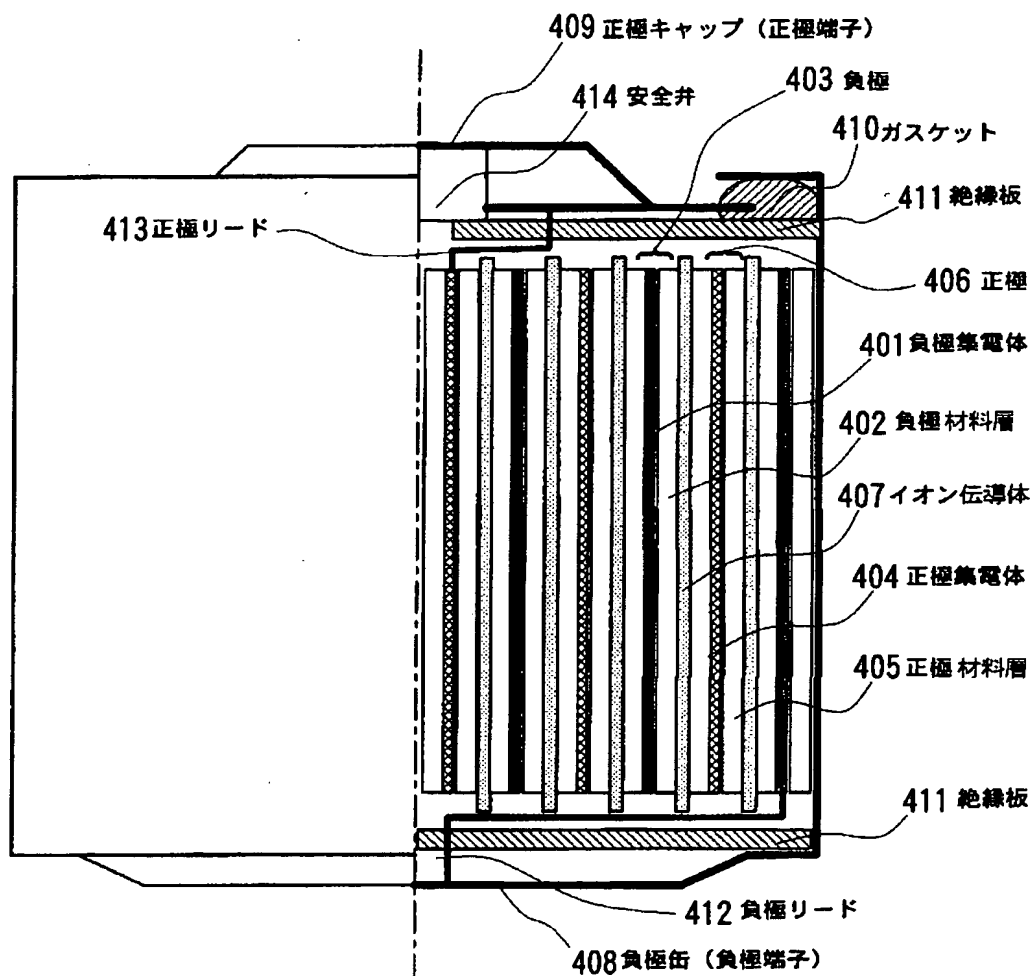
【図 3】



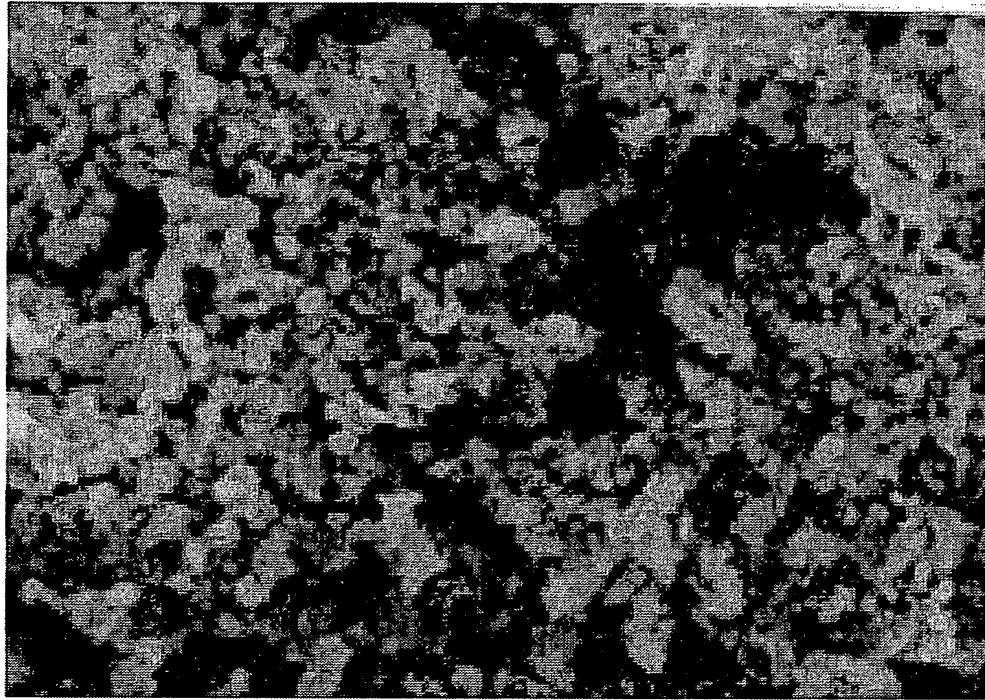
【図 4】



【図5】

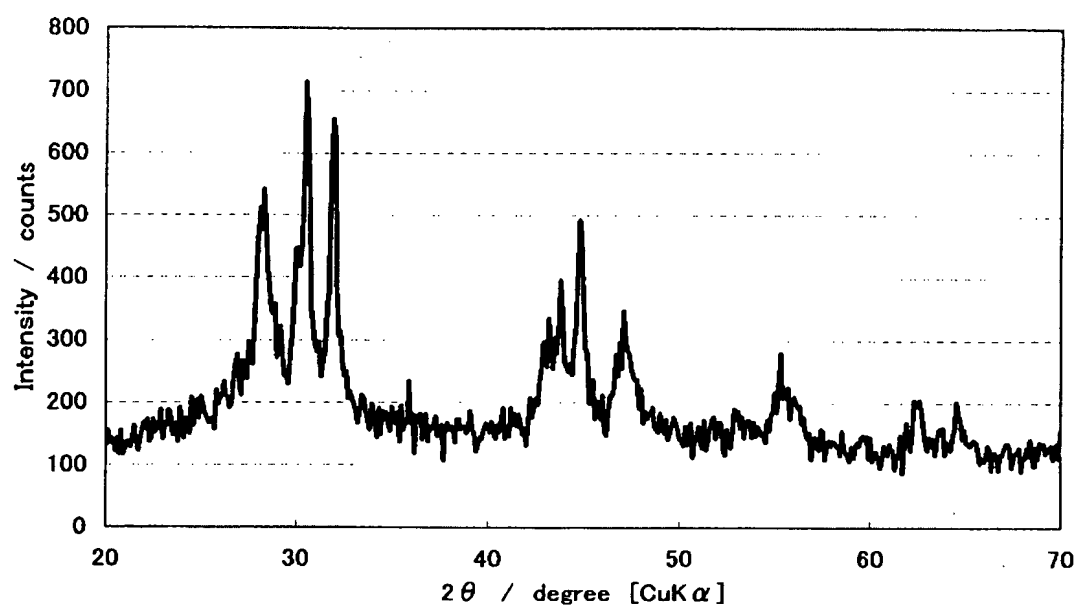


【図 6】

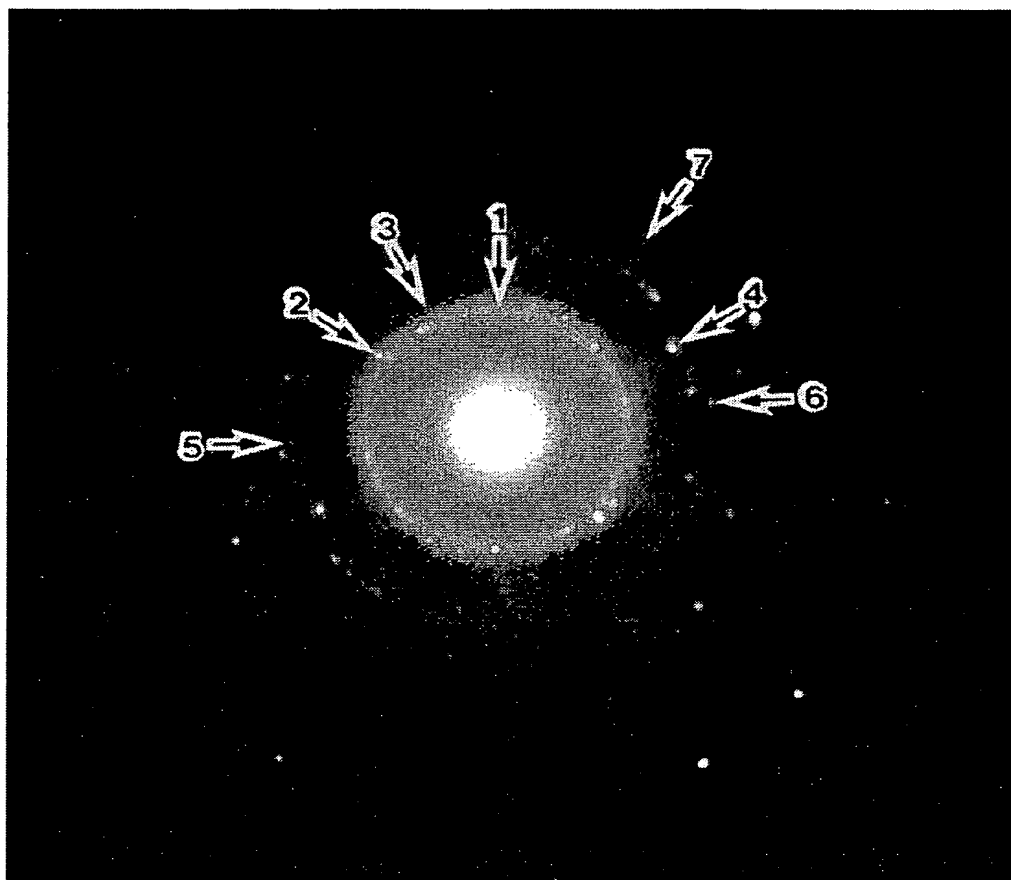


2.4 μ m

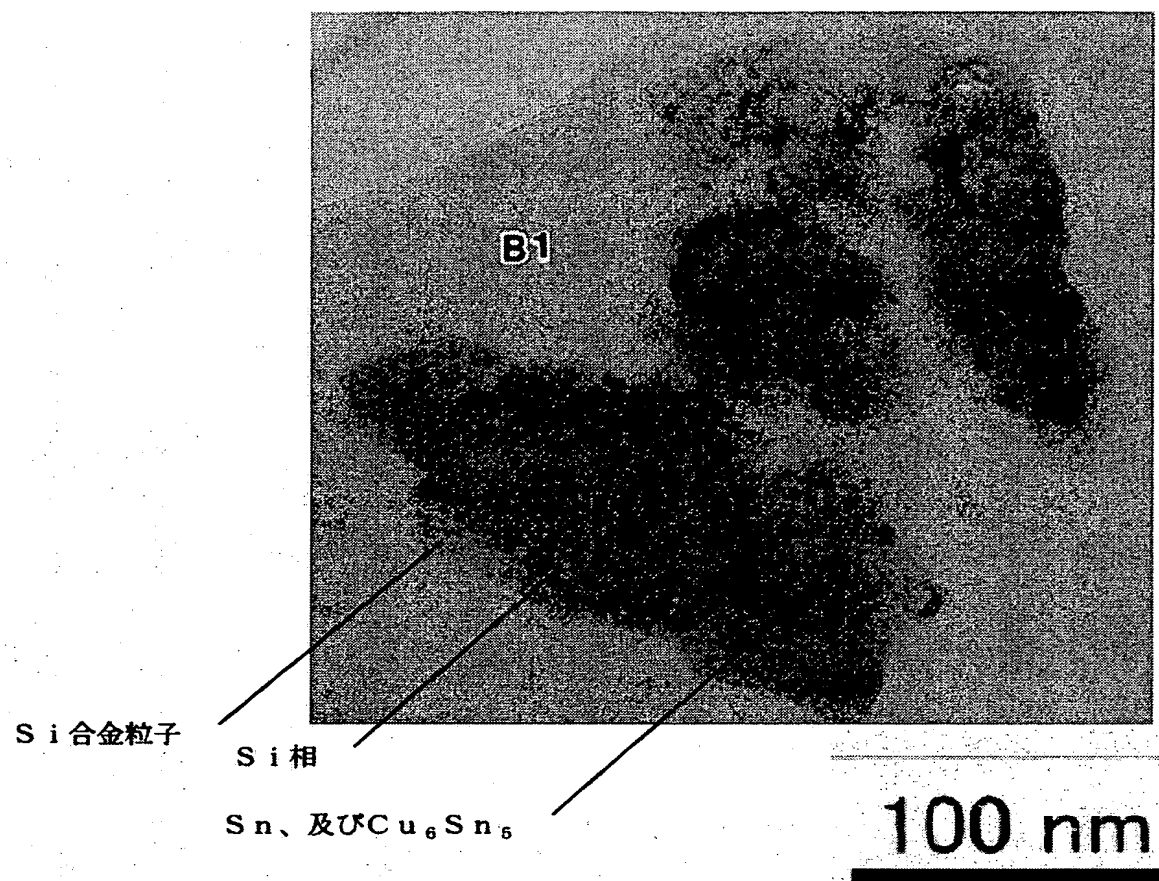
【図 7】



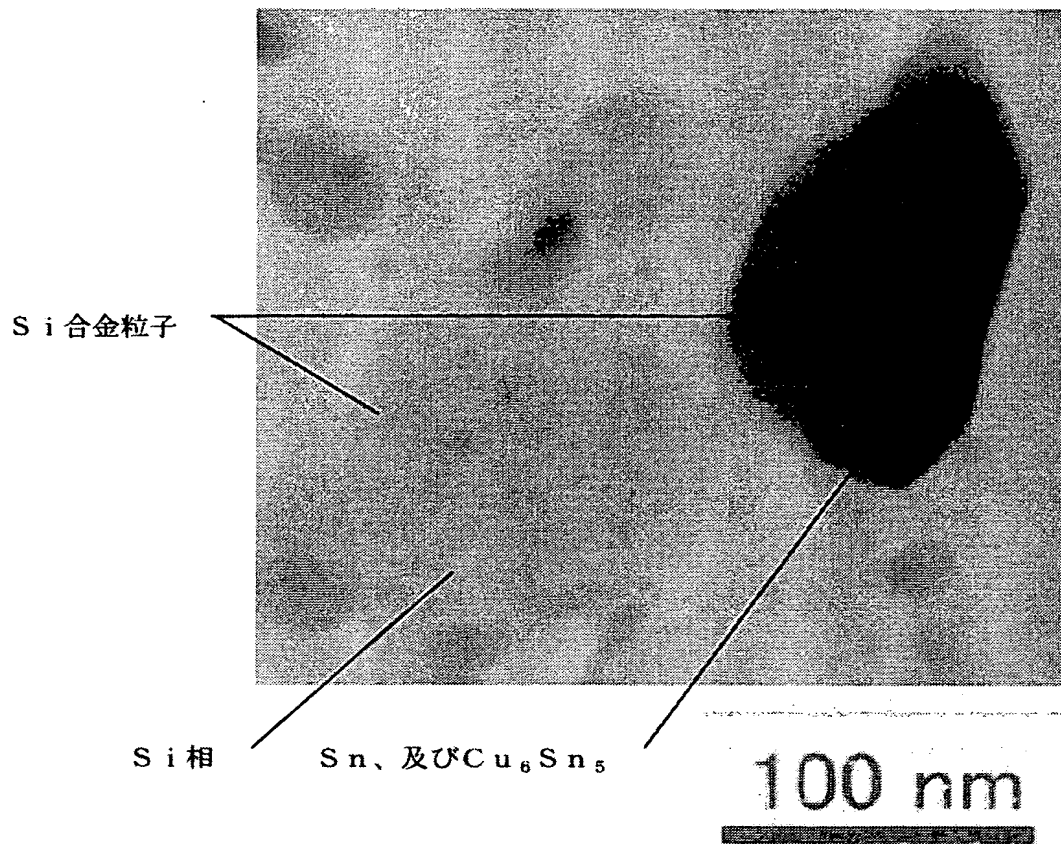
【図 8】



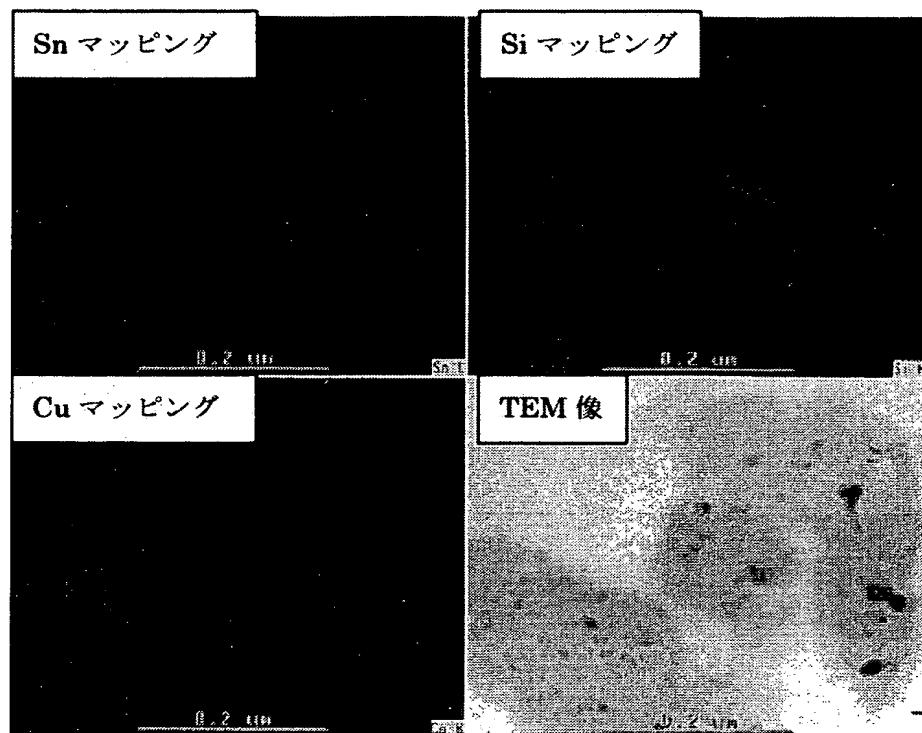
【図 9】



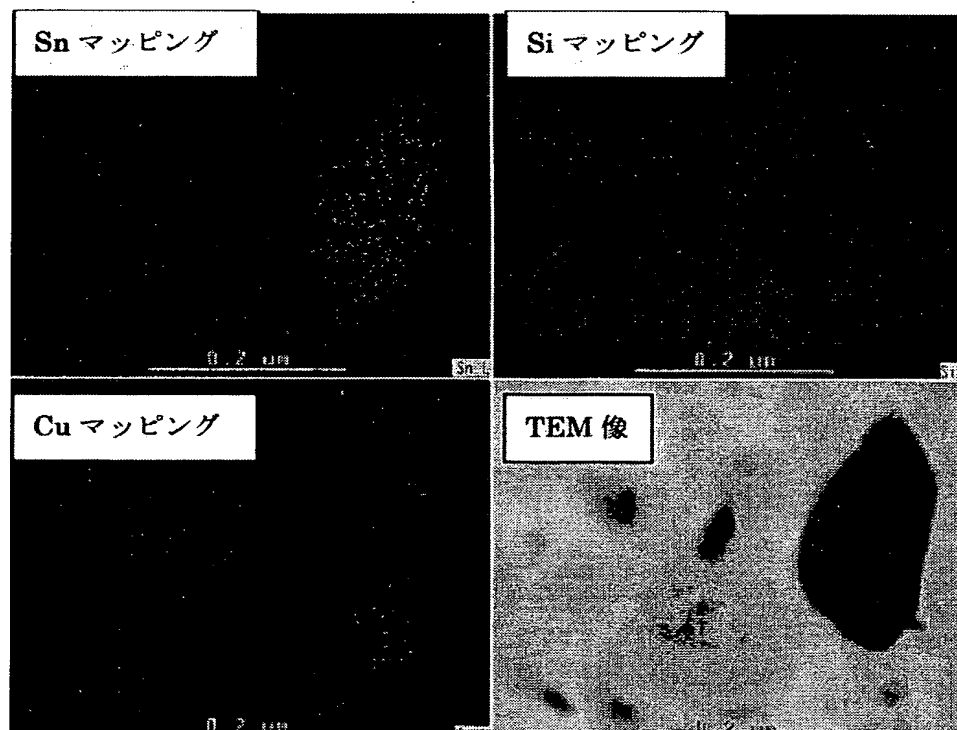
【図 10】



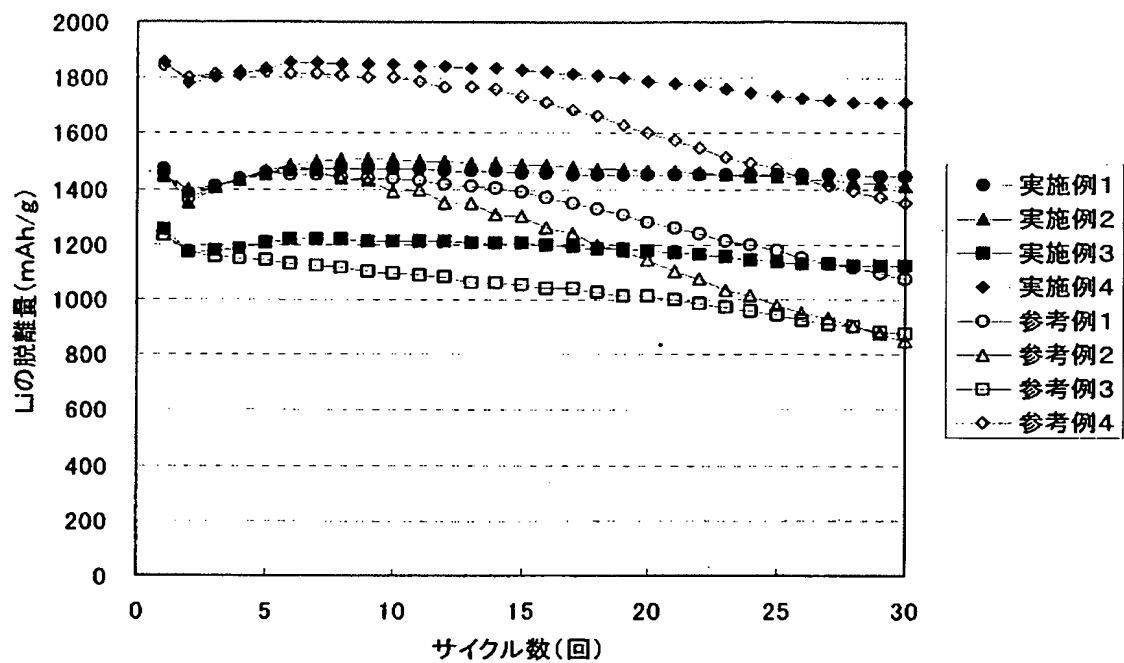
【図 11】



【図 12】



【図13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 充電・放電を繰り返すことによる容量低下が少なく、かつ充放電サイクル寿命が向上したリチウム二次電池用の電極材料、該電極材料を有する電極構造体、該電極構造体を有する二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池用の電極材料 103 に、シリコンを主成分とする合金からなる平均粒径が $0.02\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 以下である粉末粒子において、合金の結晶子サイズが $2\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下であり、シリコン相 106 中に、少なくともスズを含む金属間化合物 107 が分散している材料を用いる。若しくは、シリコンを主成分とする合金からなる平均粒径が $0.02\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 以下である粉末粒子において、合金の結晶子サイズが $2\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下であり、シリコン相 106 中に、少なくともアルミニウム、亜鉛、インジウム、アンチモン、ビスマス、鉛のいずれかを含む 1 種類以上の金属間化合物 107 が分散している材料を用いる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 8 6 6 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
氏 名	キャノン株式会社